

Применение пироксенового продукта обогащения вермикулит-лизардитовых отходов для ремедиации торфяной почвы в импактной зоне Кольской ГМК

Петрова А.Г.¹, Слуковская М.В.^{2,3}, Корнейкова М.В.⁴, Иванова Л.А.^{4,5}, Кременецкая И.П.³

¹ *Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, petrova_anna93@mail.ru*

² *Лаборатория природоподобных технологий и техноферной безопасности Арктики КНЦ РАН, Апатиты, slukovskaya.mv@gmail.com*

³ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

⁴ *Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, korneykova.maria@gmail.com*

⁵ *Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина, Апатиты, ivanova_la@inbox.ru*

Аннотация. Представлены результаты полевого эксперимента по ремедиации участка с высоко загрязненной торфяной почвой вблизи медно-никелевого комбината с использованием пироксенового продукта, полученного при обогащении вермикулит-лизардитовых отходов добычи флогопита (Мурманская обл.). На почвосмесях, содержащих 25-100 % продукта, был сформирован растительный покров по технологии штабелирования с использованием вспученного вермикулита, полученного из тех же отходов. Оптимальными по влажности являлись варианты 50 и 100 %. Результаты первого вегетационного сезона показали, что в варианте с соотношением минерального материала и торфяной почвы 1:1, растительный покров имел наибольшую продуктивность, а микробное сообщество – максимальную численность бактерий и микромицетов. Комплексный показатель токсичности имел значения меньше 1 в вариантах с 75 и 100 % пироксенового продукта, а в варианте 50 % составлял 3.3. По результатам первого года, перспективными подходами являются перемешивание минерального материала с торфяной почвой в пропорции 1:1 и формирование насыпного слоя.

Ключевые слова: ремедиация; тяжелые металлы; Субарктика; горнопромышленные отходы.

Application of pyroxene product of vermiculite-lizardite waste beneficiation for remediation of peat soil in the impact zone of Kola Mining and Metallurgical Company

Petrova A.G.¹, Slukovskaya M.V.^{2,3}, Korneykova M.V.⁴, Ivanova L.A.^{4,5}, Kremenetskaya I.P.³

¹ *Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, petrova_anna93@mail.ru*

² *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic KSC RAS, Apatity, slukovskaya.mv@gmail.com*

³ *I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatity*

⁴ *Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Apatity, korneykova.maria@gmail.com*

⁵ *N.A. Aurorin Polar Alpine Botanical Garden Institute, Apatity, ivanova_la@inbox.ru*

Abstract. The results of a field experiment on the remediation of a site with highly polluted peat soil near a copper-nickel plant using a pyroxene product obtained by beneficiation vermiculite-lizardite waste from phlogopite mining (Murmansk region) are presented. On soil mixtures containing 25-100 % of the product, a vegetation cover was formed using stacking technology with expanded vermiculite obtained from the same waste. The optimal moisture content of soil mixtures was in the variants with 50 and 100 % of pyroxene product. The results of the first summer season showed that in the variant with the ratio of mineral material and peat soil 1:1, the vegetation cover had the highest productivity, and the microbial community had the maximum number of bacteria and fungi. The complex toxicity indicator had values less than 1 in the variants with 75 and 100 % pyroxenite product, and it was 3.3 in the variant 50%. According to the results of the first year, promising approaches of remediation using pyroxene product are the mixing of mineral material with peat soil in a ratio of 1:1 and the formation of a bulk layer.

Key words: remediation; heavy metals; Subarctic; mining waste.

Введение

Для ремедиации почвенного и растительного покрова в импактной зоне Кольской ГМК предложено использование горнопромышленных отходов, одновременно выполняющих функции геохимических барьеров и сорбентов тяжелых металлов, а также мелиорантов и субстратов для развития растительных и микробных сообществ. Необходимость проведения масштабных работ по локализации загрязнения, накопленного за годы работы предприятия, требуют дальнейших исследований по разработке экономически рентабельной технологии с использованием материалов, способных к выполнению указанных функций. Наиболее нуждающимися в ремедиации являются участки с торфяной почвой, поскольку они приурочены к понижениям мезорельефа и зачастую граничат с природными водоёмами, при этом именно торфяная почва накапливает максимальное количество подвижных, т.е. наиболее токсичных и способных к миграции, соединений тяжелых металлов. Одними из перспективных материалов для крупномасштабных работ по ремедиации на территории Мурманской области являются вермикулит-лизардитовые отходы, образовавшиеся при разработке месторождения флогопита в г. Ковдор.

Цель исследования – выявление возможности использования пироксенового минерального продукта, полученного при обогащении вермикулит-лизардитовых отходов Ковдорского ГОКа в качестве субстратов для фиторемедиации нарушенной и загрязненной торфяной почвы техногенной пустоши.

Схема эксперимента и методы исследования

Пироксеновый минеральный продукт представляет собой крупнозернистый материал, в состав которого входят пироксены, оливины, а также лизардит и вермикулит, суммарное содержание которых не превышает 10 %. В использованном ранее материале – фракции менее 10 мм отходов добычи флогопита – содержание сорбционно-активных минералов составляет 40 % (Kremenetskaya et al., 2019; Tarasova et al., 2020).

Полевой эксперимент по ремедиации проводился на участке в импактной зоне Кольской ГМК (площадка Мончегорск) с торфяной почвой без растительности (N 67.929761, E 32.858956). Почвосмеси были сформированы в полевых условиях, для этого поверхностный слой торфяной почвы (0-10 см) был механически гомогенизирован и смешан с минеральным материалом из горнопромышленных отходов (в пропорциях 25/75, 50/50, и 75/25 по объему), контролем являлся вариант со 100% минеральным материалом. Площадь каждого варианта составляла 1 м². В качестве минерального материала были использованы «хвосты» обогащения вермикулит-лизардитовых отходов (г. Ковдор, Мурманская обл.), полученные в Горном институте КНЦ РАН при сепарации отходов по гравитационной схеме обогащения (Kremenetskaya et al., 2020). Растительный покров был сформирован по инновационной экспресс-технологии создания ковровой травяной дернины (метод штабелирования), разработанной сотрудниками ФИЦ КНЦ РАН. При этом в качестве субстрата был использован вермикулит, выделенный из этих же отходов в процессе сепарации, и затем обожженный в электропечи. Ковровую дернину стелили на выровненную поверхность почвосмесей, поливали водой и укрывали полиэтиленовой пленкой на 7 дней.

В целом вегетационный сезон 2019 г. был неблагоприятным для произрастания растений, он характеризовался низкими значениями температуры воздуха со средним значением самого теплого месяца (июль) 11.9 °С и минимальными значениями в июле и августе около 5 °С. Отбор почвосмесей проводился во время закладки эксперимента (июнь) и в конце вегетационного периода (август), растительного материала – в конце августа. Химический анализ проб проводили на базе ИХТРЭМС КНЦ РАН с почвой, высушенной до воздушно-сухого состояния. Содержание подвижных форм элементов определяли после экстракции аммонийно-ацетатным буфером при pH 4.65 и соотношении почвы и раствора 1:4. Полученные растворы анализировали с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Микробиологические анализы выполняли со свежей почвой на базе лаборатории экологии микроорганизмов ИППЭС КНЦ РАН. Численность культивируемых форм бактерий определяли методом поверхностного посева на

среду мясо-пептонный агар, количество культивируемых форм микромицетов – методом глубинного посева на среду Чапека с добавлением молочной кислоты из расчета 4 мл на 1 л среды для ингибирования роста бактерий. Чашки Петри инкубировали в термостатах при температуре 27°С. Учет численности выросших колоний проводили спустя 3 суток для бактерий и 7 суток для грибов методом визуального подсчета с дальнейшим пересчетом на 1 г почвы.

Результаты и обсуждение

Наиболее интенсивным ростом и биомассой растений характеризовался вариант с объемной долей пироксенового продукта 50 %, а наименьшей биомассой – варианты 25 и 75 % (рис. 1). Следует отметить, что вариант с 100 % минеральным материалом как в июне, так и в сентябре имел более высокую влажность, чем вариант с четвертью торфа, что, вероятно, нашло отражение в большем накоплении биомассы растений в варианте 100 % по сравнению с 75 %. Таким образом, продуктивность растений была ограничена высокой долей металлов – с одной стороны, и низкой влажностью – с другой стороны.

Исходная загрязненная торфяная почва в районе предприятия, так же, как и отходы, характеризовалась низкой численностью (50.5 и 31.7 КОЕ/г почвы соответственно) и разнообразием микроскопических грибов (табл. 1). Из торфа и отходов выделено по 4 вида микромицетов, принадлежащих роду *Penicillium*. Внесение пироксенового продукта в концентрации 50 и 75.% привело к увеличению численности грибов в 4 и 2.5 раза соответственно, вероятно, за счет развития новых видов грибов родов *Acremonium*, *Penicillium* и *Paecilomyces*, что является следствием изменения физико-химических условий. Полученный результат является положительным, поскольку микроскопические грибы – основные деструкторы органического вещества в почве и отвечают за ее плодородие. Спустя три месяца, количество микромицетов увеличилось на порядок почти во всех вариантах опыта, за исключением варианта с 75 % отходов, где оно осталось на прежнем уровне. Наибольшая величина данного показателя была отмечена в варианте с 50 % отходов.

Численность почвенных бактерий в вариантах с 100 % торфяной почвой и с добавлением 25 % пироксенового продукта была самой низкой и составила 1 и 2.95 тыс. кл/г почвы соответственно. Наибольшее количество бактерий было отмечено в чистых отходах, что можно объяснить щелочной реакцией последних и отсутствием конкуренции со стороны эукариотов. Внесение отходов в загрязненную торфяную почву привело к увеличению численности бактерий и в варианте с 75 % от-

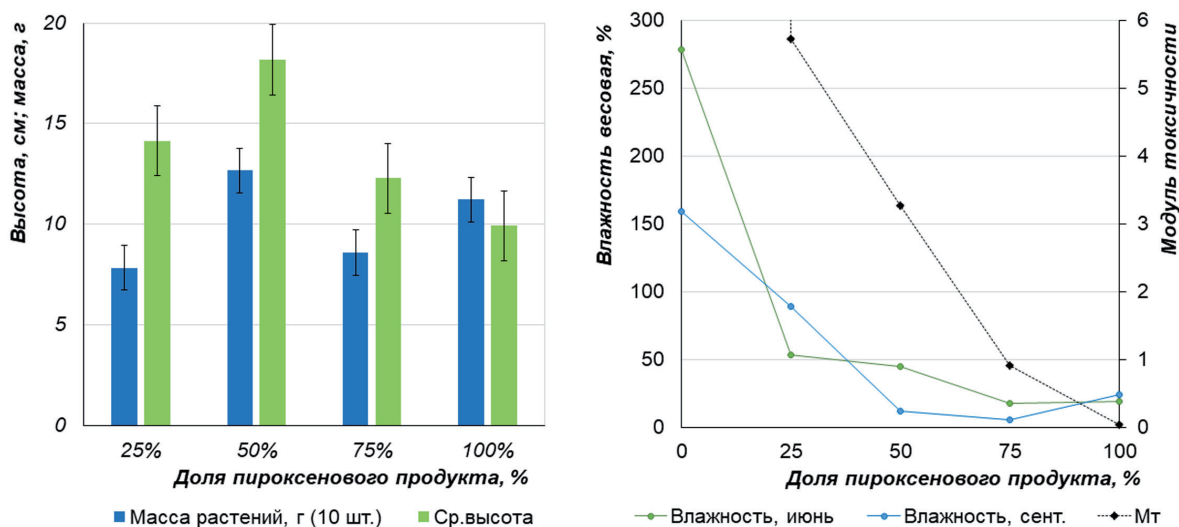


Рис 1. Биометрические показатели растений и влажность почвосмесей в вариантах с различной долей пироксенового продукта.

Fig. 1. Plant biometric indicators and soil moisture in soil mixtures with different proportions of pyroxene product.

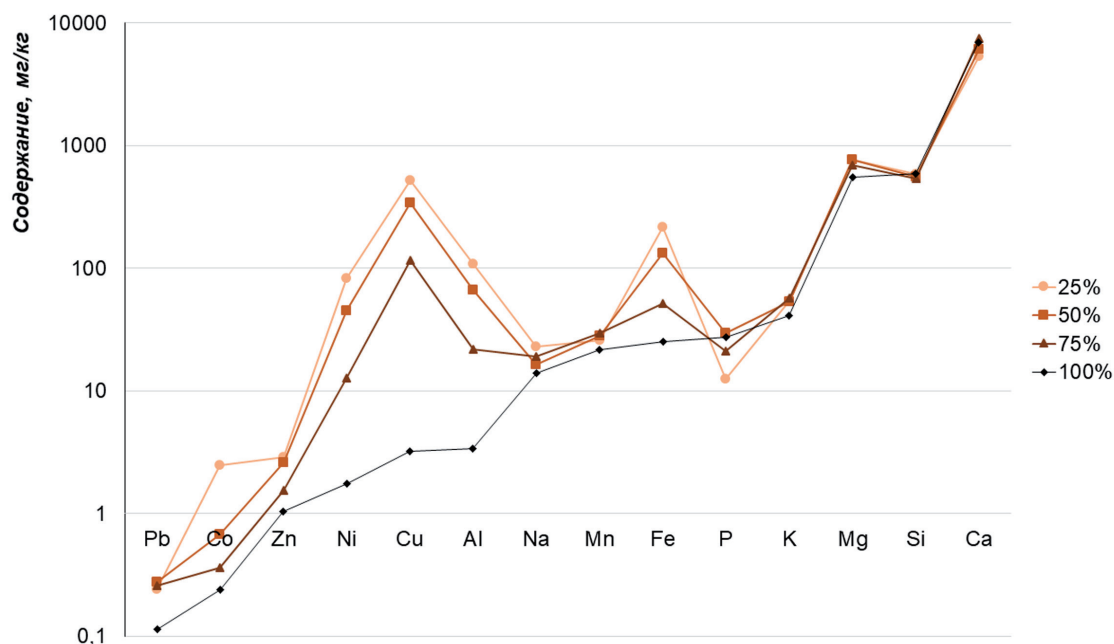


Рис. 2. Содержание обменных форм химических элементов в почвосмесях.

Fig. 2. Content of exchangeable forms of chemical elements in soil mixtures.

ходов достигло значения 296.5 тыс кл/г. К концу вегетационного сезона данный показатель в исходной почве остался на прежнем уровне, в чистых отходах увеличился в два раза, в варианте 75 % вырос на один порядок, а вариантах 25 % и 50 % – на три порядка. Как и в случае с микроскопическими грибами, в этом варианте были отмечены несущественные изменения количественных параметров сообществ микроорганизмов. Таким образом, к концу вегетационного сезона вариант с 50 % отходов характеризовался наибольшей численностью культивируемых форм бактерий и микроскопических грибов, что позволяет говорить о большей микробиологической активности почвы при разбавлении почвы равным по объему пироксеновым продуктом.

Содержание обменной формы меди и никеля в почвосмесях было на 1-2 порядка выше, чем других металлов, и увеличивалось на два порядка по мере увеличения доли торфяной почвы в почвосмеси (рис. 2). Содержание кобальта, который также является элементом-загрязнителем, поступающим в атмосферу и почву с выбросами предприятия, а также железа и алюминия в варианте с 25 % пироксенового продукта было выше на порядок, чем в варианте с 100 % минерального материала. Вариации содержания остальных элементов в почвосмесях находились в пределах 1.1-3 раза.

Таблица 1. Численность микроорганизмов в почве и почвосмесях.

Table. Number of microorganisms in soils and soil mixtures.

Доля пироксенового продукта, %	Численность микромицетов, КОЕ/г		Численность бактерий, тыс. кл/г	
	июнь	сентябрь	июнь	сентябрь
0	51±10	484±46	1±0.1	10±2
25	41±10	934±124	3±0.5	2920±322
50	212±82	3311±293	62±3	12546±8142
75	125±32	112±14	296±15	8310±3056
100	32±8	290±30	4630±2	8394 ±1597

Модуль токсичности, рассчитанный как частное между суммами мольных концентраций Cu+Ni и Ca+Mg, умноженное на 100, имел значение более 50 для исходного торфа, и был равен 5.73 для варианта 25 %, 3.26 – для 50 %, 0.91 – для 75%, и 0.04 – для 100 % (рис. 1). Ранее показано, что модуль токсичности, равный единице, является пограничным значением для нормального функци-

онирования фотосинтетического аппарата злаков и дыхания почв (Слуковская и др., 2017; 2019). В эксперименте с пироксеновым продуктом, вероятно, благоприятные гидрофизические свойства почвосмеси в варианте 50 % способствовали максимально интенсивному развитию растительного и микробного сообщества, несколько повышая пограничное значение модуля токсичности относительно полученных ранее данных. Мониторинг экспериментальных участков в последующие вегетационные сезоны позволит получить данные о долговременности такого эффекта.

Заключение

При разработке технологии ремедиации важным является вопрос о лимитирующих факторах почвы и почвосмесей. Результаты первого года полевого эксперимента показали, что вариант с 50 % разбавлением торфяной почвы пироксеновым продуктом являлся наилучшим с точки зрения как продуктивности растений, так и функционирования микробного сообщества. Проведение работ по ремедиации наиболее токсичной торфяной почвы техногенной пустоши путем перемешивания минеральных материалов в пропорции 1:1 с последующим формированием растительного покрова из злаковых растений является реалистичным, экономически рентабельным и эффективным способом восстановления растительности на территориях с загрязненным и деградировавшим почвенным покровом.

Исследование проведено в рамках госзадания по теме НИР 0186-2019-0011, полевые работы выполнены в рамках гранта РФФИ 19-77-00077, микробиологические анализы проведены по госзадаанию темы НИР № АААА-А18-118021490070-5.

Литература

1. Слуковская М.В., Новичонок Е.В., Кременецкая И.П., Мосендз И.А., Дрогобужская С.В., Марковская Е.Ф. Применение *Festuca rubra* L. в фиторемедиации: комплексная оценка влияния техногенного грунта на растение // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2017. № 4 (165). С. 70–80.
2. Слуковская М.В., Долгих А.В., Новиков А.И., Мосендз И.А., Кременецкая И.П. Дыхание почв как индикатор токсичности технозёмов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. 16. С. 529–533. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.108.
3. Kremenetskaya I., Tereshchenko S., Alekseeva S., Mosendz I., Slukovskaya M., Ivanova L. and Mikhailova I. 2019. Vermiculite-lizardite ameliorants from mining waste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. V. 368. 012027. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/368/1/012027>.
4. Kremenetskaya I., Alekseeva S., Slukovskaya M., Mosendz I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L. 2020. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties // Physicochemical Problems of Mineral Processing. V. 56 (1). P. 103–113. <https://doi.org/10.5277/ppmp19086>.
5. Tarasova E., Drogobuzhskaya S., Tapia-Pizarro F., Morev D.V., Brykov V.A., Dovletyarova E. A., Slukovskaya M.V., Navarro-Villarreal C., Paltseva A.A., Neaman A. Vermiculite-Lizardite Industrial Wastes Promote Plant Growth in a Peat Soil Affected by a Cu/Ni Smelter: a Case Study at the Kola Peninsula, Russia // Journal of Soil Science and Plant Nutrition. 2020. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00188-z>.